

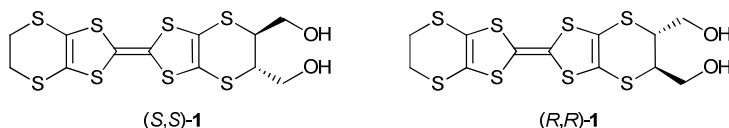
不斉炭素を有する BEDT-TTF ジオール誘導体を用いたキラル錯体の合成および性質

(東大物性研¹, 神戸大院理², ノッティンガムトレント大³)橋本 千歩¹, 上田 顕¹, クリヴィカス サラ¹, 高橋 一志², ウォリス ジョン³, 森 初果¹**Syntheses and Properties of Chiral Complexes based upon
BEDT-TTF Diol Derivatives having Asymmetric Carbon Atoms**(ISSP, The University of Tokyo¹, Kobe Univ.², Nottingham Trent Univ.³) Chiho Hashimoto¹,
Akira Ueda¹, Sara Krivichas¹, Kazuyuki Takahashi², John Wallis³, Hatsumi Mori¹

【序】

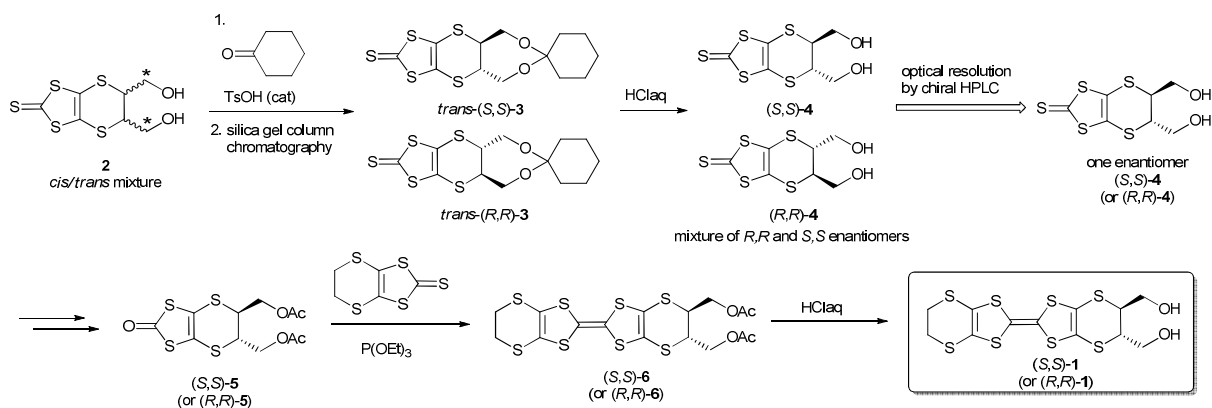
対称中心をもたないキラルな有機伝導体結晶は、多様な興味深い物性を示すことが期待され、近年その開発研究が盛んに行われている。[1] 代表的物性として「光学的現象(旋光性、第二次高調波 SHG、ファラデー、カー効果、磁気円二色性)」「磁氣的現象(弱強磁性)」「電氣的現象(焦電性、ピエゾ効果、強誘電性、電流磁気効果)」などが挙げられる。特に、キラル(光学活性)分子を含む分子性結晶は、分子配列に関わらず不斉結晶を与えることができる。

我々は、キラルな有機伝導体結晶を得るためのアプローチとして、水素結合部位を有するキラルな電子ドナー分子を用いることを考案した。分子間で水素結合を形成することによる結晶化の促進および分子配列や電子構造の制御が期待される。これまでに、Fig. 1 に示した不斉炭素を有する BEDT-TTF ジオール誘導体 (*S,S*-1, *R,R*-1) の合成に成功し、[2] (*S,S*-1 と ClO₄ からなるキラル電荷移動錯体の結晶構造を明らかにした。今回は (*R,R*-1 と ClO₄ からなる結晶の作成・構造解析と、ラセミ体のドナー-1 とキラルなカウンターアニオンを用いたキラル電荷移動錯体の合成検討を行ったので報告する。

Fig. 1 *trans-vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET の構造式 (左 : (*S,S*)体, 右 : (*R,R*)体)

【ドナー分子の合成】

以下のスキームに従い、ドナー分子 (*S,S*-1, *R,R*-1) を用いて各種電荷移動錯体を作成した。

Scheme 1 (*S,S*-1, *R,R*-1) の合成経路[2][3]

【結晶構造】

ジクロロメタン中、 (R,R) -**1** を電解質 TBA · ClO₄ 存在下、0.5 μA で 5 日間電解酸化することで濃茶色板状結晶を得た。得られた結晶 $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ の結晶構造を Fig. 2, Fig. 3 に示す。結晶学的に独立な分子はドナー 2 分子とアニオン 1 分子であった。ドナー配列は α' 型であり、以前作成した $[(S,S)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ と鏡像関係にあることがわかった。

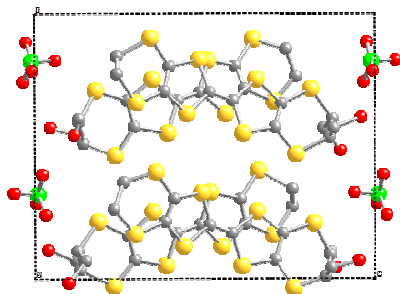


Fig. 2 α' - $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ の結晶構造

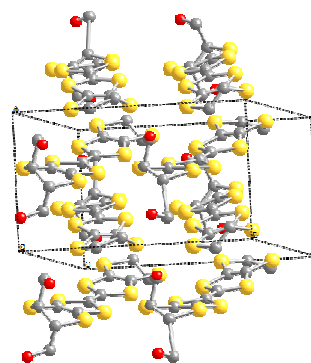


Fig. 3 α' - $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ のドナー配列

この結晶の空間群は $P2_1$ であり、確かにキラルな結晶であることが分かった。また極性も有するため、焦電性を示すと考えられる。[4] Fig. 4 に示したように、結晶中ではドナー分子間およびドナーとカウンターアニオン間で水素結合が形成されており、水素結合が結晶成長において重要な役割を果たしていると考えられる。

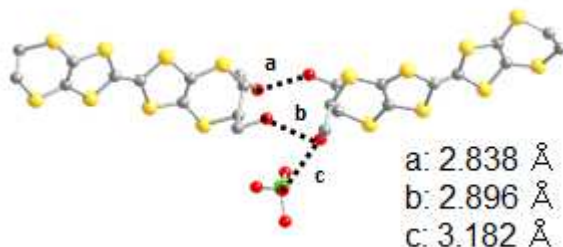


Fig. 4 α' - $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ における水素結合様式

当日は上記の結果に加えて、ラセミドナーとキラルアニオンからなる電荷移動錯体の合成についても報告する。また、最終的にはエナンチオピュアなドナーとアニオンを用いて電荷移動錯体を作成する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Avarvari and J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* **19**, 4061 (2009).
- [2] S. J. Krivickas, C. Hashimoto, K. Takahashi, J. D. Wallis, H. Mori, *Phys. Status Solidi C* **9**, 1146 (2012).
- [3] R. J. Brown, A. C. Brooks, J. Griffiths, B. Vital, P. Day and J. D. Wallis, *Org. Biomol. Chem.* **5**, 3172 (2007).
- [4] 結晶学的データ: monoclinic, $P2_1$, $a = 7.951(5)$ Å, $b = 13.619(7)$ Å, $c = 17.492(10)$ Å, $\beta = 92.052(8)^\circ$, $V = 1892.9(18)$ Å³, $R; R_w = 0.1055; 0.1028$, GOF = 1.348.